

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : To Be Assigned Confirmation No. :
Applicant : Hideyuki KAZUMI, et al.
Filed : February 19, 2004
TC/A.U. : To Be Assigned
Examiner : To Be Assigned
Docket No. : 100929.53270US
Customer No. : 23911
Title : LSI Device Etching Method and Apparatus Thereof

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Mail Stop: Patent Application

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

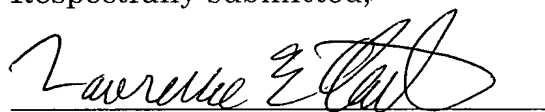
Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. 2003-203790, filed in Japan on 30 July 2003, is hereby requested and the right of priority under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of the original foreign application.

Respectfully submitted,

February 19, 2004



James F. McKeown
Registration No. 25,406
Lawrence E. Carter
Registration No. 51,532

CROWELL & MORING, LLP
Intellectual Property Group
P.O. Box 14300
Washington, DC 20044-4300
Telephone No.: (202) 624-2500
Facsimile No.: (202) 628-8844

JFM:LEC:adb
Document#304946

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 0 3 7 9 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 0 3 7 9 0]

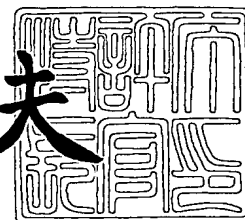
出 願 人 株式会社日立ハイテクノロジーズ
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 1 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 1 8 4 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 NT03P0661

【提出日】 平成15年 7月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/3065

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 数見 秀之

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下松市東豊井794番地 株式会社日立ハイテクノロジーズ 設計・製造統括本部 笠戸事業所内

【氏名】 吉田 剛

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下松市東豊井794番地 株式会社日立ハイテクノロジーズ 設計・製造統括本部 笠戸事業所内

【氏名】 池上 英治

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下松市東豊井794番地 株式会社日立ハイテクノロジーズ 設計・製造統括本部 笠戸事業所内

【氏名】 中宇禰 功一

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下松市大字東豊井794番地 日立笠戸エンジニアリング株式会社内

【氏名】 坂口 正道

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下松市大字東豊井794番地 日立笠戸エンジニアリング株式会社内

【氏名】 宮本 泰之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内

【氏名】 佐野 彰洋

【特許出願人】

【識別番号】 501387839

【氏名又は名称】 株式会社日立ハイテクノロジーズ

【代理人】

【識別番号】 100068504

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 勝男

【電話番号】 03-3661-0071

【選任した代理人】

【識別番号】 100086656

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 恭助

【電話番号】 03-3661-0071

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081423

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 L S I デバイスのエッチング方法および装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 C u 配線と低誘電率膜で構成される L S I デバイスをプラズマエッチングする方法において、

前記低誘電率膜に C u が拡散するのを防止するため、前記 L S I デバイ스에シリコン S i を含む拡散防止膜を設けてあり、前記拡散防止膜を前記低誘電率膜に対して選択的にエッチングする際に、硫黄 S を含むガスをエッチングガスとして用いることを特徴とする L S I デバイスのエッチング方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、

前記エッチングガスは、S O₂、S O₃、S O F₂、S O₂F₂、S O N_x、S O N_xF_yまたは S H₂を用いることを特徴とする L S I デバイスのエッチング方法。

【請求項 3】 シリコン S i を含むマスク材と下地の低誘電率膜またはレジストで構成される L S I デバイスをプラズマエッチングする方法において、

前記マスク材を前記低誘電率膜または前記レジストに対して選択的にエッチングする際に、硫黄 S を含むガスをエッチングガスとして用いることを特徴とする L S I デバイスのエッチング方法。

【請求項 4】 請求項 1 において、

前記エッチングガスに、窒素 N とフッ素 F を含むガスを混合することを特徴とする L S I デバイスのエッチング方法。

【請求項 5】 請求項 4 において、

前記窒素 N とフッ素 F を含むガスは、N F₃、N F₃O または N₂F₄を用いることを特徴とする L S I デバイスのエッチング方法。

【請求項 6】 請求項 4 において、

前記エッチングガスに、炭素 C を含むガスを添加することを特徴とする L S I デバイスのエッチング方法。

【請求項 7】 請求項 4 において、

前記エッチングガスに、N₂、N H₃または N O_xを添加することを特徴とする L S I デバイスのエッチング方法。

【請求項 8】 請求項 4 において、

前記エッチングガスに、水素Hとハロゲンを含むガスを添加することを特徴とする L S I デバイスのエッチング方法。

【請求項 9】 請求項 4 において、

前記エッチングガスに、炭素Cとフッ素Fを含むフロロカーボン C_xF_y を添加することを特徴とする L S I デバイスのエッチング方法。

【請求項 10】 請求項 4 において、

前記エッチングガスに、希ガスをキャリアガスとして添加することを特徴とする L S I デバイスのエッチング方法。

【請求項 11】 C u 配線と SiCO 低誘電率膜及び SiC 拡散防止膜で構成されるダマシン構造の L S I デバイスをプラズマエッチングする方法において、

前記拡散防止膜を前記低誘電率膜に対して選択的にエッチングする際に、エッチングガスとして SO_2 と NF_3 を混合して用いることを特徴とする L S I デバイスのエッチング方法。

【請求項 12】 C u 配線と低誘電率膜及び拡散防止膜で構成される L S I デバイスをプラズマエッチングする装置において、

エッチングガスの導入される処理室に前記デバイスを載置する電極付きの支持台を有し、前記エッチングガスをプラズマ化すると共に前記電極に高周波電源を与えてプラズマ中のイオンにより前記デバイスをエッチングするプラズマ処理装置を備え、

前記拡散防止膜を前記低誘電率膜に対して選択的にエッチングする際に、前記エッチングガスとして硫黄Sを含むガスと窒素Nとフッ素Fを含むガスを混合することを特徴とする L S I デバイスのエッチング装置。

【請求項 13】 請求項 12 において、

前記プラズマ処理装置は、解離種や反応生成物の付着率を変化させるために、前記支持台の温度を変化させる温度制御手段を有していることを特徴とする L S I デバイスのエッチング装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマを利用してLSI素子进行处理するエッチング方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

LSI素子の微細化、高集積化が急速に進み、ゲート長 $0.13\mu\text{m}$ のデバイスは量産化へ移行し、さらに90nmや65nmのデバイスも開発されつつある。LSIの高速動作のためには、トランジスタの動作速度向上と多層金属配線の伝播遅延（いわゆるRC遅延）を克服する必要がある、近年は配線の伝播遅延の影響が大きくなりつつある。

【0003】

その解決手段として、抵抗率 ρ の小さいCu配線とキャパシタ部の比誘電率 k の小さい低誘電率膜（low- k 膜）の開発が進められている。Cuの塩化物 CuCl_x は蒸気圧が低いため、Cuの配線形成にはメッキ等が用いられ、現在は配線とビア部分を同時に形成するデュアル・ダマシン法（Dual Damascene）が用いられている。低誘電率膜に関しては、HSQ（Hydrogen Silsequioxane）、MSQ（Methyl Silsequioxane）やポリシロキサン等の膜が開発されつつあり、 $k < 3.0$ を目指している。また膜中に空孔を持つポーラスの絶縁膜も用いられるようになっている。

【0004】

ダマシン構造のCu配線と低誘電率膜とを組合せた多層配線構造では、Cuの拡散を抑制するため拡散防止膜を形成することが必要となっている。拡散防止膜としては、 SiN 、 SiON 、 SiC 、 SiOC 、 SiCN 等が考えられている。Cuは容易にトランジスタを構成するSi（Poly-Si、真性Si、アモルファスSi、一部SiC）やキャパシタ SiO_2 （低誘電率膜）に拡散していく。Si中にCuが拡散すると、Siのバンドギャップに影響を与え電気特性の変動要因となり、また低誘電率膜中に拡散すると、Cuが分極の核となり比誘電率が増加することになる。そのため上記の拡散防止膜が重要となる。

【0005】

Cu配線の上に低誘電率膜を形成する際には、拡散防止膜、低誘電率膜の膜種と

構造に種々の組合せがある。例えば低誘電率膜1、Cu配線、拡散防止膜、低誘電率膜2の順に形成する。低誘電率膜1、2には同じものが用いられることも多い。一般に拡散防止膜の方が低誘電率膜に比べて誘電率が高いため、できる限り拡散防止膜は薄いことが望まれる。この拡散防止膜に配線のためのコンタクトホールを加工するためのエッチングをする際には、拡散防止膜と低誘電率膜とのエッチング選択比を大きくとる必要がある。なお、拡散防止膜は一方でエッチングのストッパー膜でもある。

【0006】

上記は、Cu配線と低誘電率膜からなるダマシン構造の膜をエッチングする場合であるが、Siを含むマスク材をエッチングする場合でも、同様にマスク材と下地膜（レジストや低誘電率膜）との選択比を高くする必要がある。

【0007】

特許文献1には、下層配線層の上にSiC層、さらに層間絶縁膜層、ビアホールと配線溝からなる多層配線構造をエッチングする際に、SiC層のドライエッチングは、ハロゲン化合物を含むエッチングガスに窒素を含むガスを添加する方法が示されている。その例としてNF₃、SF₆、CF₄、CHF₃、CH₂F₂ガス、あるいは酸素、窒素、アンモニア、亜酸化窒素ガスを用いる方法が開示されている。

【0008】

また、特許文献2には、例えばSiO₂をエッチングする方法において、フロン系ガスとFを含まないS（硫黄）系ガスとの混合ガスを用いる方法が記載され、SO、SO₂、SO₃などの例が示されている。

【0009】

【特許文献1】

特開2002-110644号公報（段落0016）

【特許文献2】

特開平7-169747号公報（段落0009-0010）

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

特許文献1の技術では、SiCをエッチングする方法として、NF₃やCF₄などのガ

スを用いている。NF₃単独の場合はSiCを高速にエッチングできるが、一方でエッチングすべきでないSiO₂に代表される層間絶縁膜とのエッチング選択比が2程度と低い。CF₄などのガスも同様である。O₂ガスの添加量を増せば選択比は若干上昇するが、一方でエッチングすべき膜であるSiCのエッチング速度が単調に減少する。エッチングレートを100nm/min以下と犠牲にしても、選択比は4程度が限界である。

【0011】

特許文献2の技術では、対象とする膜がSiO₂であり、SiCをエッチングすることやSiC/SiO₂の高選択比を実現することについての考慮がない。

【0012】

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を克服し、多層配線構造（ダマシン構造）のエッチングの際に、拡散防止膜（エッチングストップ膜）／低誘電率膜の組合せに対し、エッチング選択比を高くし（8以上が望ましい）、かつ拡散防止膜のエッチング速度を大きくする（200nm/min以上）エッチング方法や処理装置を提供することにある。

【0013】

また、他の目的は、マスク材をエッチングする際に、下地膜（レジストや低誘電率膜）との選択比あるいはエッチング速度を大きくするエッチング方法や処理装置を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する第1の発明は、Cu配線と低誘電率膜で構成されるLSIデバイスをプラズマエッチングする方法において、前記低誘電率膜にCuが拡散するのを防止するため、前記LSIデバイスにSiを含む拡散防止膜を設けてあり、前記拡散防止膜を前記低誘電率膜に対して選択的にエッチングする際に、硫黄Sを含むガスをエッチングガスとして用いることを特徴とする。

【0015】

前記拡散防止膜はSiC、SiCN、SiO、SiO₂またはSiN等で構成され、前記低誘電率膜はSiO₂またはSiON等で構成される。また、前記エッチングガスはSO₂、SO₃、

SOF₂、SO₂F₂、SON_x、SON_xF_yまたはSH₂を用いる。

【 0 0 1 6 】

さらに、前記エッチングガスに、NとFを含むガスを混合することを特徴とする。NとFを含むガスにはNF₃、NF₃OまたはN₂F₄を用いる。

【 0 0 1 7 】

これにより、前記低誘電率膜の保護性を高めると共に、前記低誘電率膜に対する前記拡散防止膜のエッチング選択比を向上できる。

【 0 0 1 8 】

前記他の目的を達成する第2の発明は、Siを含むマスク材と下地の低誘電率膜またはレジストで構成されるLSIデバイスをプラズマエッチングする方法において、前記マスク材を前記低誘電率膜または前記レジストに対して選択的にエッチングする際に、硫黄Sを含むガスをエッチングガスとして用いることを特徴とする。マスク材としてはSiC、SiCN、Si₃N₄またはSiONである。

【 0 0 1 9 】

また、第1及び第2の発明のエッチングガスに、炭素Cを含むガス、すなわちCO₂、CO、C₃O₂、O₂、CNF、CNC₁またはCNHを添加する。この添加ガスによれば、前記拡散防止膜または前記マスク材に対するエッチング性の高いNF₃を用いても、前記低誘電率膜に対する保護性を高めるので、選択比と加工形状の制御が可能になる。

【 0 0 2 0 】

また、前記エッチングガスに、窒素Nを含むガス、すなわちN₂、NH₃またはNO_x(NO₂、N₂O、等)を添加する。この添加ガスによれば、結合エネルギーが負の反応生成物を生成するので、付着しにくい量を可変でき、加工形状を制御できる。

【 0 0 2 1 】

あるいは、前記エッチングガスに、水素Hとハロゲンを含むガス、すなわちH₂やハロゲン化水素またはNH₃を添加する。この添加ガスによれば、表面への結合エネルギーが負で、溝やホール側の側壁に付着しにくい反応生成物を生成するので、溝やホールを垂直に加工できる。

【 0 0 2 2 】

また、前記エッチングガスに、希ガスすなわちHe、Ne、ArまたはXe等をキャリアガスとして添加する。このキャリアガスによれば、プラズマ密度、電子温度や気相中の解離の割合を変えることができるので、保護性とエッチング性の制御が可能になる。

【0023】

また、前記エッチングガスに、CとFを含むフロロカーボン C_xF_y を添加する。 x/y の比は保護性には1以上、エッチング性には0.5以上で、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_8 、 C_5F_8 、 C_4F_6 、 C_6F_6 等のガスが有効である。

【0024】

上記目的を達成する本発明のLSIデバイスのエッチング装置は、Cu配線と低誘電率膜及び拡散防止膜で構成されるLSIデバイスをプラズマエッチングする装置において、エッチングガスの導入される処理室に前記デバイスを載置する電極付きの支持台を有し、前記処理室の外部から μ 波と磁場を与えて前記エッチングガスをプラズマ化し、前記電極に高周波電源を与えてプラズマ中のイオンにより前記デバイスをエッチングするプラズマ処理装置を備え、前記拡散防止膜を前記低誘電率膜に対して選択的にエッチングする際に、前記エッチングガスとして硫黄Sを含むガスと窒素Nとフッ素Fを含むガスを混合することを特徴とする。

【0025】

また、前記プラズマ処理装置は、解離種や反応生成物の付着率を変化させるために、前記支持台の温度を変化させる温度制御手段を有していることを特徴とする。設定温度としては $-40^{\circ}C$ から $100^{\circ}C$ の間（望ましくは $40^{\circ}C \sim 60^{\circ}C$ ）で変えることによって、 SiO_2 への堆積やSiCの側壁への堆積・化学エッチ量を変化させることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。LSIの高速化のため配線遅延を低減する構造として、銅配線と低誘電率膜とを組み合わせるデバイス構造が検討されている。低誘電率膜は誘電率を下げる必要性からポーラス状の構造（材料の膜中にナノメートル単位の空孔のあるポーラス構造）をとるため、銅の拡散を防止する

必要があり、その手段として拡散防止膜が用いられる。

【0027】

図3にデバイスの断面構造を示す。デバイスには下部電極（Cu配線）とのコンタクトをとるために、低誘電率膜（SiOC）を残して、配線溝やビアホールを設ける。このため、図示の順序で加工して拡散防止膜（SiC）をエッチングする。その際、拡散防止膜（エッチングストップ膜）／低誘電率膜の組合せに対して選択比を高く、かつ拡散防止膜のエッチング速度を大きくする必要がある。

【0028】

図1は本発明のプラズマ処理装置の構成の一例を示す。ガス導入系2よりガス6が導入される処理室3と、ウェハ4を支持する電極付きの支持台5とを備えた真空容器1を有し、処理室内のガスは排気系7によって排気する。 μ 波発生源8で発生された μ 波9は導波路10を通して、金属壁で囲まれた空洞部11に導かれ、導入窓12を介して処理室3に導かれる。導入窓の下にはガスを供給するシャワープレートが配置されている。処理室の外側には磁石・コイル13により1 k Gauss程度の磁場を発生させる。処理室内に導かれたガス6は μ 波電界と磁場との相互作用によって電離・解離され、プラズマ14や解離種（ラジカル）15が生成される。

【0029】

使用するガス6は拡散防止膜／低誘電率膜（たとえばSiC／SiOC）の組合せに対し、高選択比に、かつ高速でエッチングできるものである。このため、ガス6をプラズマ化してエッチングするが、その要点はガス6を構成するガス成分にある。そこで、はじめにガス成分の選択指針について説明する。

【0030】

ガス選択の指針としては、表面と解離種、反応生成物との結合エネルギーの大小を基に判断する。図6に表面と生成物の結合エネルギーの関係を示す。また、図7に表面にN-を加えた結合エネルギーの関係を示す。

【0031】

エッチングガスには、下地膜（低誘電率膜、レジスト）に対して保護性が大きく、拡散防止膜もしくはマスク膜に対してエッチング性が大きいガスを用いる。

ここで、保護性とはガス及びその解離種及びエッチング生成物が膜の上に堆積し、プラズマからのイオン入射に対して膜を保護する程度を示す。また、エッチング性とはガス及びその解離種が膜に付着して、膜と解離種とが結合し、膜間の結合よりも膜と解離種との結合が強くなり、自発的に(化学エッチング)もしくは入射するイオンからエネルギーをもらって気化するときの気化し易さの程度を示す。

【0032】

本発明ではこれらの指標を、分子軌道法を用いてガスや解離種と膜の結合エネルギーを評価することによって導出した。拡散防止膜にSiCを、下地膜の低誘電率膜にSiOCを使用する場合を検討対象とし、表面をSiとCからなるクラスターとSiとOとCからなるクラスターを用いて、表面の未結合手(ダングリングボンド)とガスやラジカルとの結合エネルギーを調べた。

【0033】

図6の縦欄にはガス及び反応生成物種を示し、結合エネルギーはeV単位である。Si-とあるのは表面がSiであり、未結合手をもつことを示す。なお、未結合手を持つラジカルF-やO-、CF₃については、表面の未結合手と殆どの場合に結合するので、明記しなかった。

【0034】

SiOCの保護性の指標としては、O-表面に付着しやすい、すなわちOとの結合エネルギーが高いことが重要である。一方で、SiCをエッチングするためにはC-表面に付着しやすいことが必要である。

【0035】

SiC/SiOCの選択比の指標として $\Delta E(\text{SiOC}) = (\text{O-表面結合エネルギー}) - (\text{C-表面結合エネルギー})$ を考えると、図6に挙げたものの中では、SO₂が $\Delta E = 0.80\text{eV}$ と最も高く、次にCOが $\Delta E(\text{SiOC}) = 0.66\text{eV}$ 、CO₂が $\Delta E(\text{SiOC}) = 0.56\text{eV}$ 、以下、SF₄が $\Delta E(\text{SiOC}) = 0.36$ 、CF₂が $\Delta E(\text{SiOC}) = 0.29\text{eV}$ となる。

【0036】

一方、SiCをエッチングするためには、Siに付着して反応し、その生成物が付着しにくいものが望ましい。例えばCF₄の場合、Si-、C-、O-表面のいずれに

も付着しないが、プラズマで解離して生成するCF₂はそのいずれの表面にも付着する。またSF₆はSiやC-表面に付着するがO-表面には付かない。これらを勘案して、SiCのエッチング性の指標は $\Delta E(\text{SiC}) = (\text{Si-表面結合エネルギー}) - (\text{O-表面結合エネルギー})$ と定義する。SF₆では $\Delta E(\text{SiC}) = 1.37\text{eV}$ (負の値は0とする)、CF₄では $\Delta E(\text{SiC}) = 0\text{eV}$ 、NF₃では $\Delta E(\text{SiC}) = 2.57\text{eV}$ である。特にNF₃の場合、Siに極めて付着し易いことが判る。

【 0 0 3 7 】

上記のSiC/SiO₂の組合せデバイスを対象に、エッチングガスを変えながら、2.45GHzの μ 波と磁場を用いたプラズマ処理装置でエッチングを実施した。

【 0 0 3 8 】

図8は従来使用のCF₄/O₂の混合ガスを用いたエッチング結果を示す。O₂流量増加と共にSiO₂のエッチングレートが低下、SiCはあるO₂流量までは増加し、その後は減少する。この結果について結合エネルギーの大小を基に説明する。

【 0 0 3 9 】

CF₄/O₂ガスの場合、気相中に存在するものとしてガスCF₄、解離種CF₃、CF₂、F、Oが、生成物としてSiF₄、SiF₂、COF₂等が挙げられる。CF₄はSi-と-0.04eVの結合であるので付着しにくく、C-やO-にも付着しない。しかし、CF₂はSi-、C-、O-表面に付着・堆積する。

【 0 0 4 0 】

また、COF₂はSiCやSiO₂がF、Oを含むガスでエッチングされた時の反応生成物の1つである。この生成物の結合エネルギーはSi-(0.2eV)~C-(0.22eV)<O-表面(0.56eV)であり、SiやC表面よりもO-を持つ表面に付着・堆積し易い。Oの表面に堆積することで、表面に付着したCF₂をCOF₂↑として気化させることにより取り去る。一方で未結合手を減少させることで、Fが付着するのを阻害し、エッチングの進行を止めることになる。

【 0 0 4 1 】

SiO₂についてはFやCF₂が付着し、SiはSiF₄↑、CはCF₄もしくはCOF₂↑、OはCF₂と結合しCOF₂↑等の形となる。そのためO₂流量の増加に伴い、SiCのエッチングレートは上昇した後、あるO₂量を境にして減少する。また、OはSiC表面よりもSi

OC表面をより保護しやすいことを示し、Oを生成するガスO₂の流量増加とともに、SiOCのエッチングレートが低下することと関係している。

【0042】

Si～C表面<O表面となる保護性のガスとしては、図6中のCO₂が挙げられる。一方でFを含むガスの代表例SF₆の場合は、Si、Cの表面に結合しやすく、Oには付着しないことが判る。また、その解離種であるSF₄はどの表面にも付着する。

【0043】

図9は従来使用のSF₆を用いたエッチング結果を示す。SF₆/O₂の方が先のCF₄/O₂よりもSiCのエッチングレートが高く、 $\Delta E(\text{SiC})$ の指標の大小と対応していることが判る。SF₆の場合はCF₄と異なり、気相中のFが直接付着するだけでなく、SF₆自身がSiやC、O表面に付着しFを与えることができることを示している。またOの代わりにCO₂を用いた場合はSiC、SiOC共にエッチングレートが低下する。

【0044】

上記従来のエッチング結果から判断すると、SiC/SiOCを高選択比、高エッチングレートを実現するためには、SiOCへの保護性が強く、SiCへのエッチング性が強いガスやラジカル種を供給すれば良いことがわかる。

【0045】

保護性の指標としては、 $\Delta E(\text{SiOC}) = (\text{O-表面結合エネルギー}) - (\text{C-表面結合エネルギー})$ を、エッチング性の指標としては、 $\Delta E(\text{SiC}) = (\text{Si-表面結合エネルギー}) - (\text{O-表面結合エネルギー})$ をそれぞれ定義できる。

【0046】

また、エッチング加工形状は、パターン側壁への付着量に関係する。先の保護性の指標は形状が太ることに、エッチング性は形状が細ることに対応する。但し加工形状を垂直にするには、堆積するものとエッチングするものとのバランスが必要になり、条件が限定されるので実現は困難である。ところが、側壁に付着しにくいものを生成あるいは添加することは容易に実現できる。つまり、結合エネルギーが負の場合は付着しないので、これに該当するガスを選択すれば良く、図6ではN₂がこれに相当する。

【0047】

そこで、上記指標をもとに、低誘電率膜付着性、低誘電率膜保護性、拡散防止膜エッチング性、選択比および加工形状制御性の観点からガス種を選択する。

(低誘電率膜付着性)

ガスもしくはガスから生成される解離種がSiOCに堆積・保護する必要がある。Si、C、Oに付着しやすく、さらにSiCがエッチングされ易いものを選ぶ指針として、表面とラジカルとのエネルギーがSi表面～C表面<O表面となる解離種や反応生成物を選択すればよい。指標として $\Delta E(\text{SiOC}) = (\text{O-表面への結合エネルギー}) - (\text{C-表面への結合エネルギー})$ を導入し、 ΔE が大なるものを選択する。例としては、図6に示すように、CO、CO₂、COF₂、SiF₄、SiCl₄、SF₄、SO₂等がある。図にはないが、SOF₂、NOFもこの指標を満たす。

【0048】

図2にSiC/SiOCに対し高選択比と高速エッチング性を表わすガス成分を示す。ここでは、低誘電率膜保護性や拡散防止膜エッチング性などを効果の大きい順に並べている。低誘電率膜付着性の大きいガスとしては、SO₂、SO₃、CO₂、CO、C₃O₂、フロロカーボンC_xF_yなどがある。

(低誘電率膜保護性)

上記のガスや解離種のうち、付着後さらに堆積性が強いものとしては、開殻の分子、スンをもつ分子、また極性をもつ分子であれば、次々に堆積することができ、より保護性が強まる。この例としてはCO (CO₂)、SO₂、SO₃、SOF₂が挙げられる。その中でもSO₂が最も $\Delta E(\text{SiOC})$ が大きい。一方、SiF₄やSiCl₄、SiCl_xF_yBr_zなどは保護効果が弱い。また、O-はCF₂によりCOF₂↑の形で気化しやすいので、C_xF_yのうちでもF比率が小さく、y/xが2より小さくなる必要がある。

(拡散防止膜エッチング性)

Si-、C-をエッチングするためには、これらの表面に付着し、かつ気化させる必要がある。 $\Delta E(\text{SiC}) = (\text{O-表面への結合エネルギー}) - (\text{C-表面への結合エネルギー})$ が大きいことが必要で、F、Cl、Br、NF、NF₂、CF_x (x=2, 3)、SO_xが相当する。Oが存在するとSiOXの形となって気化がしにくくなる。但し、Oを含んでいてもCOやSO、NO等の場合は、CやSやNがSi、C表面に付着できるので、気化がし易くなる。

【0049】

これより、拡散防止膜エッチング性の大きいガスとして、SF₆、NF₃、CF₄、C₂F₆、C_xF_y (y/xは2以上) やCl₂、HF、HCl、HBrが上げられる。一般には、SiCをエッチングするガスとしてはF、C、Nを含むガスであればよく、望ましくはNF₃、もしくはFを別のハロゲン元素で置き換えたNF_xハロゲン化合物であればよい。
(選択比)

SiOCのエッチングを抑制し、SiCのエッチングを容易にするガスの指針としては、 $\Delta E(\text{SiOC})$ が大きいことが必要である。そのガスとして、SO₂、SO₃、COが挙げられる。また、SiCのエッチング性ガスとしては、ガス、解離種または生成物の $\Delta E(\text{SiC})$ が大きいことが必要である。そのガスとして、NF₃、SF₆、SF₄、CF₄、C_xF_y (y/xが2以上) がある。これより、 $\Delta E(\text{SiOC})$ の大きいガスと $\Delta E(\text{SiC})$ の大きいガスを混合すれば、選択比が大になる。

(加工形状制御性)

加工形状特にホールや溝形状を制御するためには、(a)付着して化学エッチする(ホールや溝の側壁を細らせる)ガス、解離種、反応生成物であって、(b)付着し堆積するもの(側壁を太らせる)、(c)付着しにくいもの(側壁寸法一定)、の量が制御できれば良い。

【0050】

(b)については殆どの解離種・反応生成物が該当するので、(a)、(c)のガス候補を挙げる。SiCを例にすると、(a)としてはSi、Cとの結合エネルギーが正であり、かつSi-Cの結合よりも、Si、Cと解離種との結合エネルギーが大きくなるものが必要で、SO₂、SO₃が挙げられる。(c)としては結合エネルギーが負となる解離種や反応生成物(SiCl₄、SiF₂Br₂、N₂、CF₄)を生成するガスが必要で、N₂、N₂O、NF₃、C_xF_y (y/x 2以上) が挙げられる。

【0051】

これより、形状制御をするガスとしては、各種表面への結合エネルギーがマイナスもしくは小さいものを選ぶ。その候補としては図6、7より、SiF₄、N₂、CO₂、SiF_xCl_yBr_z (x、y、z=0-4) が挙げられる。これを生成するガスとしては、図2に示すNを含むガスNF₃、N₂、NH₃など、もしくはCl₂、HCl、HBr、HF、HIな

どを用いればよい。

【0052】

以上のように、SiOC保護性すなわちSiC/SiOCの高選択比を実現するためには、 $\Delta E(\text{SiOC})$ の大きいガスが必要で、SO₂もしくはSO₃など、Sを含むガスを用いれば良い。また、SO、SOF₂、S₂O₃、SO₂F₂、SON_x、SON_xF_y、SH₂などでも良い。

【0053】

さらに、SiCを高速でエッチングするためには、 $\Delta E(\text{SiC})$ の大きいガスが必要で、NF₃ガスが相当する。NF₃ガスは、CF₄やSF₆よりも極めて付着し易く、SiCをよりエッチングし易くする。以上から、たとえばSO₂/NF₃を混合して用いると高選択比と高エッチングレートの両立を実現することが可能である。

【0054】

また、気相中のFの量を制御すれば、ある範囲でエッチングレートと選択比を変えることができる。そのガスとしてはHを含むガスH₂や上記のハロゲン化水素、NH₃などである。

【0055】

希ガスHe、Ne、Ar、Xe等を混合すると、プラズマ密度、電子温度や気相中の解離の割合を変えることができるので、ラジカル量やラジカルの種類を制御することができる。これらのガス種を用いて、保護性とエッチング性を制御することが可能になる。

【0056】

上記のデバイスの例はSiC/SiOCの組合せによるものである。拡散防止膜（ストップ膜）／低誘電率膜の組み合わせには、SiC/SiON、SiCN/SiOC、SiCN/SiONなどもある。表面のN-と上記のガス種との結合エネルギーについては、Si-、C-表面との結合エネルギーと、O-表面との結合エネルギーの概ね間にあるので、同様に付着性、保護性、エッチング性の議論が成り立つ。

【0057】

次に、上記ガス種を用いるプラズマエッチング装置の実施例を説明する。

〔実施例1〕

本発明の第1の実施例を図1のプラズマ処理装置と、図3のデバイス構造を用

いて説明する。図3は被処理物のデバイス構造であり、下層配線層（Cu配線）の上に拡散防止膜（SiC）、さらに層間絶縁膜層を構成する低誘電率膜（SiOC）、ビアホールと配線溝から構成される。この多層配線構造（ダマシン構造）をプラズマエッチングする。

【0058】

この他に、低誘電率膜としてはSiOR（R：C_xF_y、x、yは整数）SiON等があり、拡散防止膜としてはSiR（R：C_xF_y、x、yは整数）、SiCNなどがある。

【0059】

プラズマ処理装置は、SiC/SiOC試料を対象に、2.45GHzの μ 波と磁場を用いてエッチングを実施した。支持台5の上にはウエハ4が配置され、接続された高周波電源16から高周波が印加される。ウエハ4の上には、拡散防止膜（エッチストップ膜）17と低誘電率膜18が形成されている。支持台5の電極に印加された高周波によってプラズマ中のイオンを引込み、ウエハを加工する。

【0060】

上記においては、 μ 波と磁場とを用いたエッチング装置の場合を示したが、他のプラズマ生成方式による装置を用いても良い。他の方式としては、真空容器の中に平行に並べられた上下電極を持ち、上電極、下電極もしくはその両方に高周波を印加する平行平板型のRF装置、平行平板型の装置に磁場コイルや磁石を設けたマグネトロン型装置でもよい。また誘電体で構成される真空容器とコイル状アンテナにRFを印加する誘導結合型の装置、さらにこれらの方式の周波数をVHF帯、UHF帯の高周波を用いた装置でもよい。

【0061】

本実施例では、ガス6をプラズマ化してエッチングする。ガス成分は、拡散防止膜（SiC）を低誘電率膜（SiOC）に対して選択的にプラズマエッチングするエッチングガスとして、硫黄Sを含むガスSO₂を用いる。この他に、SO₃、SO₂F₂、SO₂F₂、SON_x、SON_xF_y、SH₂を用いてもよい。これらのガスもしくはそこから生成される解離種は、低誘電率膜（SiOC）を保護する。

【0062】

図4にSO₂を用いた実施例によるエッチング特性を示す。図1の装置で、 μ 波

パワー800W、S₂O₂流量50sccmでエッチングした時の結果である。横軸は電極に印加した高周波のパワーを、縦軸はSiCとSiOCのエッチングレートである。RF=0の時、SiC、SiOCは共に概ね0であるが、RFを増やすとSiCのエッチングレートは上昇し、一方でSiOCの方は負となる。つまりSiOCの上に生成物が堆積し、SiC/SiOC選択比は見かけ上無限大の高選択比が実現される。

【0063】

この結果は、先の結合エネルギーから判断した指標 ΔE の保護性評価の妥当性を示すものである。RF=0の時でも、SiCのエッチングレートは0ではなく、ラジカルのみで削れる‘化学エッチ’であることを示す。かつ、SiC>SiO₂であることから、表面との結合エネルギーの大小で判断できることを示している。

【0064】

第1の実施例によれば、Cu配線と低誘電率膜(SiOC)で構成されるLSIデバイス構造をエッチングする際に、拡散防止膜またはエッチングストップ膜(SiC)を低誘電率膜に対して選択的にエッチングする。このため、エッチングガスとしてS₂O₂を用いたので、SiCのエッチングレートは高く、SiOCのエッチングは抑制されるので、高い選択比を実現できる。なお、エッチングガスとしては、図2に示すように、低誘電率膜保護性と拡散防止膜エッチング性を満たす各種のガスまたはその組合せがある。

〔実施例2〕

図5は第2の実施例によるデバイス構造を示す。このデバイス構造では、マスク材21はSiC、下地の低誘電率膜18はSiOC、レジスト22はC、H、Oなどから構成されている。エッチングガスとしてS₂O₂を用いているので、低誘電率膜18またはレジスト22に対して、実施例1のSiOCと同様に高い保護性を有し、高選択にエッチングできる。エッチングガスとして他にS₂O₃、S₂O、S₂O₃、SOF₂、S₂O₂F₂、SON_x、SON_xF_y、SH₂を用いてもよい。このように、第2の実施例によればマスク/レジストの高選択比が実現できる。

〔実施例3〕

本実施例では、実施例1のエッチングガスS₂O₂に、拡散防止膜のエッチング性が高いガスNF₃を混合して、エッチングレートを上げている。他に、混合するガ

スとしてはNF₃、N₂F₄、SF₄、SF₆を用いてもよい。

【0065】

図1のエッチング装置において、エッチングガスはSO₂とNF₃を1:2に混合してガス導入系2から供給する。また、μ波のパワーを800Wとし、圧力やRFをパラメータとする。SiCのエッチングレートで、~350nm/min、SiC/SiOC選択比5~15が得られた。

【0066】

これによれば、実施例1のエッチングガスによる低誘電率膜を保護する機能に加えて、本例による混合ガスを用いることで、拡散防止膜/低誘電率膜の選択比とエッチングレートをより向上できる。なお、実施例2への適用も可能で、同様の効果が得られる。

〔実施例4〕

実施例3の混合ガスに、選択比と加工形状を制御するためにCO₂を添加する。他に、CO、C₃O₂またはO₂を添加ガスとして用いてもよい。これらの添加ガスは、表面Si、C、Oとの結合エネルギーの順序関係(図6)から、SO₂、SO₃に次ぐガスである。この添加ガスによれば、上述したようにSiOCに対する推積性が強いので、SiCへのエッチング性が高いNF₃を用いてもSiOCの保護性を高めることができ、選択比と加工形状の制御が可能になる。

〔実施例5〕

実施例3の混合ガスに、加工形状を制御するために窒素Nを含むガスを添加する。具体的にはN₂、NH₃、NO_x (NO₂、N₂O)などで、解離やウエハや壁との反応でN₂、N₂O、Nを発生させるガスであれば良い。この添加ガスは上述した結合エネルギーが負となる反応性生物を生成するガスであり、付着しにくいものの量が制御できるので、加工形状を制御するガスとして用いられる。

〔実施例6〕

実施例3の混合ガスに、溝や穴を垂直にエッチングし易いガスを添加する。エッチングする溝や穴を垂直に加工するためには、表面への結合エネルギーが負で、溝や穴の側壁に付着しにくいものを生成するガスが選ばれる。図2に示すように、水素Hとハロゲンを含むガス、たとえばHCl、HBr、HF、HI、CHF₃、CH₂F₂

を添加する。

〔実施例 7〕

実施例 3 の混合ガスに、保護性、エッチング性、形状制御性を変化させるガスを添加する。この制御のためには、エッチングプロセスにおいて、化学エッチとイオン性、付着性を変化させれば良く、解離種とイオンの比、解離種の組成を変える。具体的には上記の混合ガスに、He、Ne、Ar、Xe等の希ガスを添加する。これによってプラズマの密度、温度を変え、解離度と組成（解離種／イオン）の比を変えることができる。

〔実施例 8〕

実施例 3 の混合ガスに、低誘電率膜の保護性、拡散防止膜のエッチング性を制御するガスを添加する。このため、CとFからなるフロロカーボン C_xF_y を用いる。保護性を増すためには x/y の比が1以上であればよい。またエッチング性を増すためには、 x/y が0.5以上であればよいので、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_8 、 C_5F_8 、 C_4F_6 、 C_6F_6 等のガスが有効である。

〔実施例 9〕

上記実施例 4～実施例 8 において、解離種や反応生成物の付着率を変化させるためには、ウエハ 4 を支持する支持台 5 の温度を温度制御手段 19 により制御する。設定温度としては $-40^{\circ}C$ から $100^{\circ}C$ の間で制御することによって、 SiO_2 への堆積や SiC の側壁への堆積・化学エッチ量を変化させることができ、選択比や形状の制御が可能になる。たとえば、 SO_2/NF_3 を混合ガスとして使用する場合は、電極温度を $40\sim 60^{\circ}C$ に設定すると、垂直形状が実現される。

【0067】

【発明の効果】

本発明によれば、拡散防止膜／低誘電率膜の組合せをエッチングする際に、低誘電率膜に対しては保護性が高く、拡散防止膜に対してはエッチング性の高いガスを用いているので、高選択比で高エッチレートのエッチングが実現できる。

【0068】

また、各膜に対して付着性の低いガス（表面への結合エネルギーが負で、溝や穴の側壁に付着しにくいものを生成するガス）を添加することで形状の制御を実

現できる。

【0069】

また、別の付着性のガス（He、Ne、Ar、Xe等の希ガス）を添加することで、解離度と組成（解離種／イオン）の比を変えることができ、選択比、エッチングレート、形状が制御でき、所望の加工が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態によるプラズマ処理装置の構成図。

【図2】

本発明に使用可能なガス成分及びその組合せを示す説明図。

【図3】

一実施例によるCu配線と拡散防止膜／低誘電率膜からなるデバイスのエッチング過程を示す構造図。

【図4】

SO₂ガスによるSiO₂の保護性とSiC／SiO₂の選択比を示す特性図。

【図5】

本発明の第2の実施例によるデバイス断面の構造図。

【図6】

表面（Si—C—O—）と生成物との結合エネルギーを示す説明図。

【図7】

表面（Si—C—O—N—）と生成物との結合エネルギーを示す説明図。

【図8】

従来使用のガスCF₄／O₂を用いた時のエッチング結果を示す特性図。

【図9】

従来使用のガスSF₆を用いた時のエッチング結果を示す特性図。

【符号の説明】

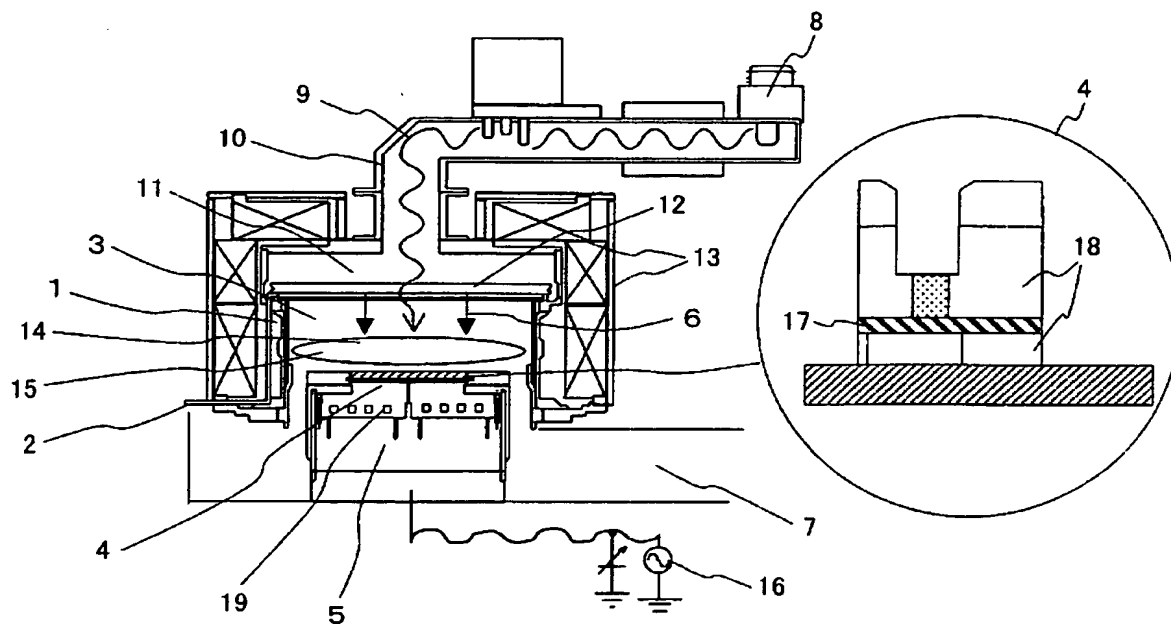
1…真空容器、2…ガス導入系、3…処理室、4…被処理物（ウエハ）、5…支持台（電極）、6…ガス、7…排気系、8…μ波発生源、9…μ波、10…導波路、11…空洞、12…導入窓、13…磁石（コイル）、14…プラズマ、1

5…ラジカル、16…高周波電源、17…拡散防止膜（エッチストップ膜）、18…低誘電率膜、19…温度制御手段、21…マスク材、22…レジスト。

【書類名】 図面

【図 1】

図 1



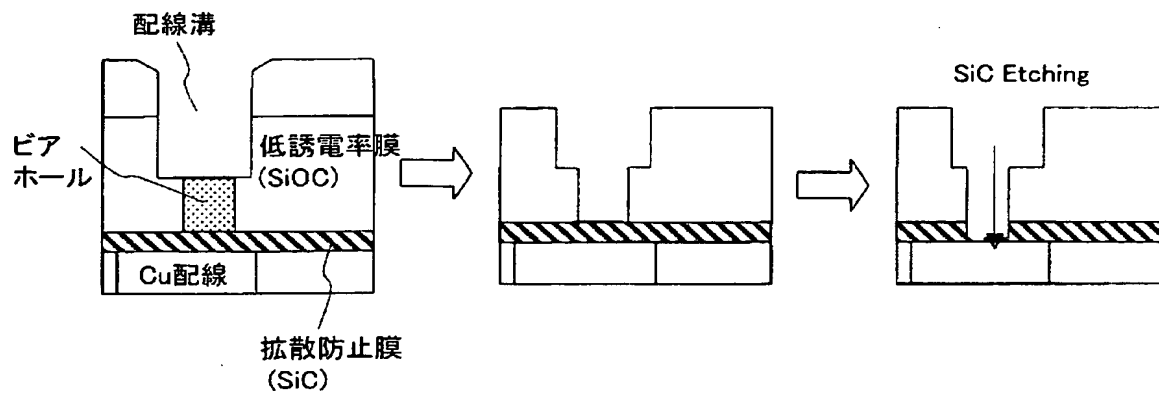
【図 2】

図 2

| 効果 | 低誘電率膜 保護性 | 拡散防止膜 エッチング性 | 加工形状 垂直性・制御性 | プラズマ密度・温度 制御性 |
|----|--|---|--|------------------------------|
| 大 | SO ₂ , SO ₃ , SOF ₂ SO ₂ F ₂ , SO _N x SH ₂ CO ₂ , CO, O ₂ C ₃ O ₂ | NF ₃ , N ₂ F ₄ NF ₃ O SF ₄ , SF ₆ | N ₂ , NH ₃ , NO _x N ₂ O | 電子温度を高める He, Ne, Ar, Xeの順 |
| 小 | SiCl ₄ , SiBr ₄ C _x F _y (x/y > 1.5) | CF ₄ HBr | HCl, HBr, HF HI, CHF ₃ , CH ₂ F ₂ | 密度を上げる Xe, Ar, Ne, Heの順 |

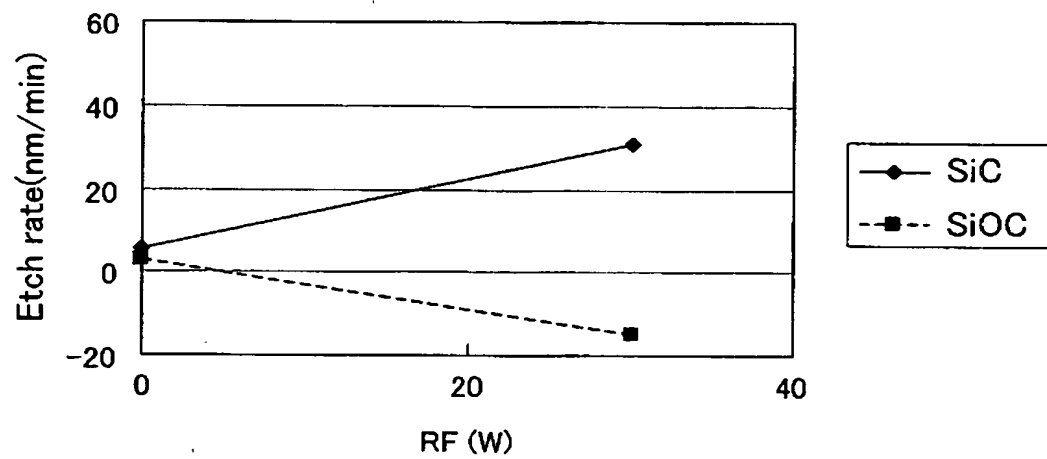
【図 3】

図 3



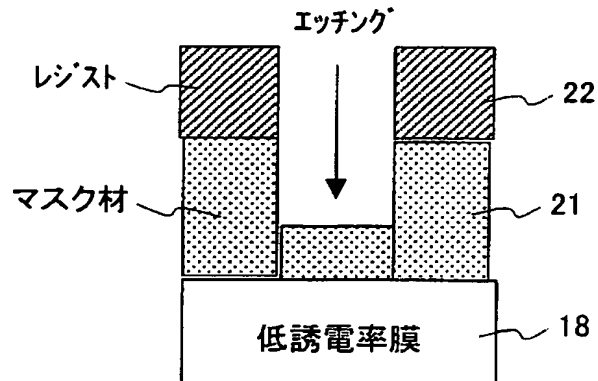
【図 4】

図 4



【図 5】

図 5



【図 6】

図 6

表面と生成物との結合エネルギー

| 表面 生成物 | Si- (eV) | C- (eV) | O- (eV) |
|-------------------|---------------------|---------------|--------------|
| CF ₄ | C: -0.04 F: 1.01 | -0.29 | -0.05 |
| CF ₂ | 2.71 | 3.01 | 3.30 |
| CO | 0.75 | 1.02 | 1.68 |
| CO ₂ | C: -0.15 O: 0.08 | 0.12 -0.51 | 0.68 0.79 |
| COF ₂ | 0.2 | 0.22 | 0.56 |
| SiF ₄ | -0.04 | -0.23 | 0.13 |
| SiCl ₄ | -0.39 | -0.3 | 1.04 |
| CCl ₄ | 1.73 | 1.09 | 1.20 |
| SF ₆ | 1.37 | 1.89 | -0.39 |
| SF ₄ | 2.74 | 2.74 | 3.10 |
| NF ₃ | 3.52 | 1.46 | 0.95 |
| SO ₂ | 0.95 | 1.16 | 1.96 |
| N ₂ | -0.01 | -0.27 | -2.31 |

【図 7】

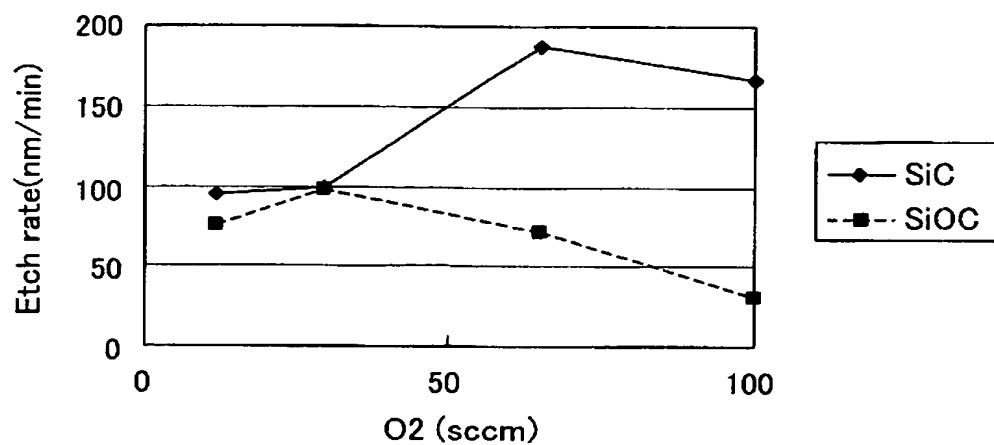
図 7

表面(Si,C,O,N)と生成物との結合エネルギー

| 生成物 | Si- (eV) | C- (eV) | O- (eV) | N- (eV) |
|----------------------------------|---------------------|----------------|------------|------------|
| SO ₂ | 0.95 | 1.16 | 1.96 | |
| CO ₂ | C: -0.07 O: 0.28 | -0.33 -0.78 | 0.69 | 0.54 |
| SiF ₄ | -0.1 | -0.03 | -0.08 | 0.34 |
| CF ₄ | C: -0.04 F: 1.01 | -0.16 | -0.05 | -0.01 |
| COF ₂ | C: 0.19 O: 0.92 | 0.25 -0.32 | 0.56 | 0.75 |
| CNF | C: 1.49 N: 1.84 | 1.93 1.21 | 2.34 | 2.12 |
| CNCl | C: 1.18 N: 1.52 | 1.53 0.93 | 1.73 | 1.68 |
| CNH | C: 0.83 N: 0.94 | 1.17 0.46 | 1.5 | 1.35 |
| CO | 0.81 | 1.07 | 1.68 | 1.75 |
| CF ₂ | 2.71 | 3.1 | 3.29 | 3.26 |
| SiF ₂ | 1.34 | 1.98 | 3.43 | 2.75 |
| CCl ₄ | C: 1.73 Cl: 1.75 | 1.09 | 1.23 | 1.13 |
| SiF ₂ Cl ₂ | -0.08 | -0.29 | 0.74 | 0.49 |
| SiCl ₄ | -0.39 Cl: 0.04 | -0.4 | 1.04 | 0.24 |
| N ₂ | -0.01 | -0.27 | -2.31 | -0.68 |
| NF ₃ | 3.89 | 1.28 | 0.39 | 0.93 |
| SiF ₂ Br ₂ | -0.19 | 0.03 | 0.95 | 0.71 |
| SiBr ₄ | -0.25 | 0.28 | 1.65 | 0.49 |

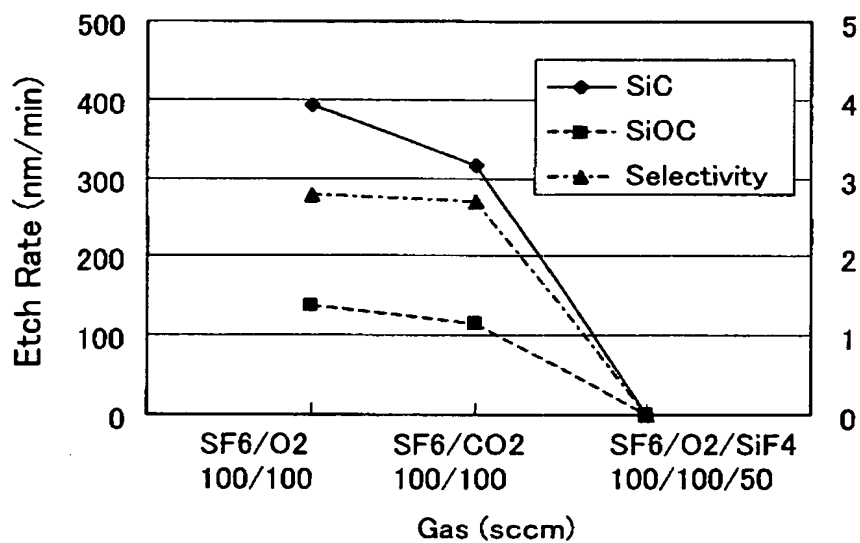
【図 8】

図 8



【図 9】

図 9



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Cu配線と低誘電率膜とで構成されるLSIデバイス構造をエッチングする際、拡散防止膜／低誘電率膜の選択比を高める。

【解決手段】 プラズマ処理装置の支持台 5 に載置されているウエハ 4 の低誘電率膜 (SiOC) 1 8 に対して、拡散防止膜 (SiC) 1 7 をプラズマでエッチングする。ガス 6 はS02とNF3を 1 : 2 で混合し、 μ 波のパワーを800Wとし、圧力やRFをパラメータとする。S02は低誘電率膜 1 8 に対し高い保護性、NF3は拡散防止膜 1 7 に対し高いエッチング速度を実現する。拡散防止膜の低誘電率膜に対するエッチング選択比は 5 ～15程度、エッチング速度は350nm/min程度を実現できる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 2 0 3 7 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 1 3 8 7 8 3 9]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 0 月 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区西新橋一丁目 2 4 番 1 4 号

氏 名

株式会社日立ハイテクノロジーズ